

165. Rudolf Benedikt: Ueber das Paramorin, ein Produkt der trockenen Destillation des Morins.

(Eingegangen am 28. April.)

Ueber die Destillationsprodukte des Morins besitzt die Literatur nur eine, von R. Wagner ¹⁾ herrührende Angabe, nach welcher bei diesem Prozesse Phensäure (Brenzkatechin) entstehen soll.

Seitdem haben sich besonders Hlasiwetz und Pfaundler ²⁾ eingehender mit dem Studium des Morins befasst, auf die Produkte der trockenen Destillation aber weniger Werth gelegt. Sie erwähnen nur die Beobachtung, dass Morin beim Trocknen auf 200 — 300° C. zu sublimiren beginne und sich mit wolligen Krystallen überkleide.

Ich habe nun eine grössere Menge Morins (120 Gr.) der trockenen Destillation unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten.

Erhitzt man Morin für sich in einer kleinen Retorte, so erhält man neben einer grossen Menge uncondensirbarer Dämpfe einige Tropfen eines zuerst öligen, dann strahlig krystallinisch erstarrenden Destillates. In der Retorte bleibt sehr viel kohlig, stark aufgeblähter Rückstand.

Die Ausbeute wird bedeutend vergrössert; wenn man das Morin mit der vier- bis fünffachen Menge trockenen, feinkörnigen Sandes mischt und in Parthien von 1—2 Grammen aus knieförmig gebogenen, kurzen Röhren destillirt, wobei dann fast gar kein Dampf mehr auftritt. Die Menge des Destillates beträgt nach dem Verjagen des mit übergehenden Wassers ca. 25 pCt. des angewandten Morins.

Löst man das Destillat in siedendem Wasser, so krystallisiren aus dem Filtrate sehr bald lange, verfilzte, schwach gelb gefärbte Nadeln heraus, welche gesammelt und unter Zusatz von wenig Blutkohle umkrystallisirt wurden.

Die Mutterlaugen wurden mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und der beim Abdestilliren derselben zurückbleibende, krystallinisch erstarrende Rückstand aus einer kleinen Retorte überdestillirt. So erhält man ein nur schwach gefärbtes, strahlig erstarrendes, süss schmeckendes Destillat, welches alle Reactionen des

Resorcin's

gibt. Es sei nur angeführt, dass seine wässrige Lösung sich mit Eisenchlorid violett färbte, dass es nach dem Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser auf Alkalizusatz die von Baeyer angegebene Fluorescenzerscheinung gab, und dass seine ätherische Lösung beim Zusatz einiger Tropfen einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure bald rothe Krystalle von Weselsky's

¹⁾ Erdmann's J., S. 52, 472.

²⁾ Erdmann's J., S. 90, 445; 94, 65.

Diazo-resorcin ausschied, die sich in Ammoniak mit schön blauer Farbe lösten.

Diese Reactionen sind so scharf, dass sie der Bestätigung durch die Elementaranalyse nicht bedurften.

Der zuerst ausgeschiedene, durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Kohle gereinigte Körper wurde nach dem Trocknen bei 100° C. der Elementaranalyse unterworfen. Diese führte zur Formel



wie die folgenden Zahlen zeigen:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
C	62.60	62.39	62.07
H	3.97	3.67	3.44.

Dieselbe Formel entspricht auch dem Morin; eine Vergleichung der Eigenschaften beider Körper zeigte aber, dass sie durchaus nicht identisch seien, der neue Körper ist vielmehr ein drittes isomeres Morin, welches

Paramorin

genannt sein möge.

Das Paramorin bildet schwach gelb gefärbte, wollige Nadeln, ist geschmacklos, schmilzt beim Erhitzen und ist zum Theil unzersetzt flüchtig. Es verbrennt mit russender Flamme unter Zurücklassung von wenig Kohle. Es reducirt alkalische Kupferlösung, wird von Eisenchlorid nur wenig gefärbt und löst sich in Schwefelsäure ohne Farbenveränderung auf.

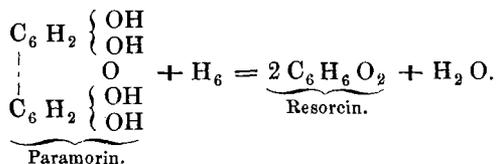
Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ganz andere als die des Morins. Es löst sich nämlich in siedendem Wasser und in Aether sehr leicht auf, während Morin von diesen beiden Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird. Seine Lösung in Alkalien ist sattgelb gefärbt.

Es krystallisirt ohne Krystallwasser, während Morin ein Molekül Wasser enthält, welches es schwer und erst bei beginnender Zersetzung abgibt. Seine alkoholische Lösung scheidet beim Versetzen mit alkoholischer Bleizuckerlösung nur geringe Mengen eines weissen, krystallinischen Bleisalzes aus, während Morin unter denselben Bedingungen einen sehr reichlichen, schön gelb gefärbten Niederschlag giebt.

Versetzt man die ätherische Lösung des Paramorins mit einigen Tropfen des Weselsky'schen Reagens, so krystallisirt aus der roth gefärbten Flüssigkeit nach einiger Zeit ein gelber Nitrokörper heraus, der sich in Alkalien mit schön gelber Farbe löst.

Kocht man eine alkalische Lösung des Paramorins mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung, sättigt dann ab und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten eine anfangs syrupöse, bald strahlig krystallisirende Masse, welche ich, da

sie die Baeyer'sche und die Weselsky'sche Resorcinreaction, so wie auch eine violette Eisenfärbung gab, nur für Resorcin hätte halten müssen, wäre der Geschmack auch süß und nicht säuerlich schrumpfend gewesen. Die Bildung von Resorcin aus Paramorin wäre leicht zu erklären:

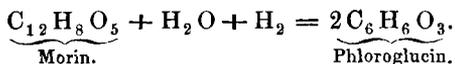


Ich konnte den Versuch nur mit einem Gramm Paramorin anstellen und muss daher unentschieden lassen, ob die Substanz nicht vielleicht ein Diresorcin ist, von dem man ähnliche Reactionen voraussetzen dürfte.

Das Paramorin entsteht bei der trockenen Destillation des Morins nur in geringer Menge, das Hauptprodukt ist das Resorcin. Es war deshalb nicht möglich, seine Verhältnisse und Derivate näher zu studiren.

Fraglich war, ob die wolligen Krystalle, mit denen sich Morin beim Erhitzen überkleidet, sublimirtes Morin oder vielleicht Paramorin seien. Um dies zu constatiren, wurde Morin in kleinen Parthien in Platinschalen erhitzt, bis es sich wollig überkleidet hatte, und dann mit Wasser ausgekocht. Dabei hätte Paramorin in Lösung gehen und beim Erkalten wieder herauskrystallisiren müssen. Es wurde jedoch von Wasser nichts aufgenommen, woraus zu schliessen ist, dass die Sublimation wirklich aus unzersetztem Morin besteht.

Wie Hlasiwetz gezeigt hat, lässt sich Morin durch Behandeln mit Natriumamalgam, durch Schmelzen mit Aetzkali u. s. w. leicht in Phloroglucin überführen nach der Gleichung:

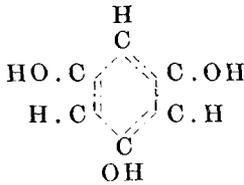


Giebt nun Morin bei der trockenen Destillation als Hauptprodukt Resorcin, so müssen Resorcin und Phloroglucin in einigem Zusammenhange stehen. Jedenfalls scheint es demnach, dass das Phloroglucin in die aromatische Reihe gehöre, was, obwohl schon seit lange vermuthet, doch noch nicht ganz endgültig festgestellt war.

Hlasiwetz und Habermann ¹⁾ fanden, dass 1 Molekül Phloroglucin beim Behandeln mit Chlor in 3 Moleküle Dichloressigsäure zerfällt, und zogen daraus den berechtigten Schluss, dass das Phloroglucin symmetrisch construirt sein müsse. Diese Bedingung wird aber, wenn

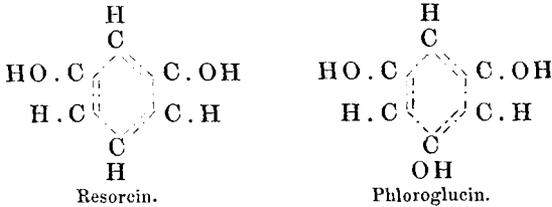
¹⁾ Ann. CLV. 120.

die aromatische Natur des Phloroglucins zugegeben wird, nur von der Formel:



erfüllt.

Der Zusammenhang zwischen Resorcin und Phloroglucin ist dann:



Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

166. J. Tscherniak: Zur Kenntniss der Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 29. April.)

R. Preibisch¹⁾, welcher in Kolbe's Laboratorium eine interessante Untersuchung über das Nitromethan (Nitrocarbol) ausgeführt hat, theilt unter Anderm mit, dass dasselbe durch wässrigen Chlorkalk in Monochlornitromethan übergeführt werde, ohne dass hierbei höher gechlorte Produkte entstünden. Diese Angabe hat etwas Auffallendes, wenn man bedenkt, dass im Allgemeinen Nitrokörper leicht durch Chlorkalk in Chlorpikrin übergeführt werden, und dass gerade die Muttersubstanz des Letztern, das Nitromethan, hievon abweichen sollte. Preibisch beschreibt das Chlornitromethan als ein bei 98° constant siedendes Oel, während Nitromethan bei 101° kocht. Als ich den Versuch ganz nach Preibisch's Angaben mehrmals wiederholte, erhielt ich regelmässig ein Gemenge von unangegriffenem Nitromethan und Chlorpikrin, die sich sowohl durch Destillation, als durch Behandlung mit Kali (worin Nitromethan löslich, Chlorpikrin unlöslich ist) trennen lassen, niemals aber eine Verbindung von den von Preibisch angegebenen Eigenschaften; den äussern Verlauf der Reaktionen fand ich seinen Angaben entsprechend. Ich kam schliesslich zu der Ueberzeugung, dass Preibisch ein Gemenge von Nitromethan und Chlorpikrin analysirt hat, dessen Zusammensetzung zufällig

¹⁾ Journal f. pr. Chem. 1873. N. F. Bd. 8, S. 309.